

L13 ANSWER 88 OF 120 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 127:51653 CA
 TI Polyester compositions with good heat resistance and transparency,
 preforms, and hollow containers
 IN Yoshimura, Masahiko; Murakami, Masuo; Doi, Osamu
 PA Unitika Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM **C08L067-02**
 ICS B29C049-00; B65D001-09; B29K067-00; B29L022-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 38

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09157505	A2	19970617	JP 1995-324257	19951213
AB	Title preforms and the hollow containers are obtained from the compns. manufd. by dry blending (A) 5-95 parts poly(ethylene terephthalate) (I)- or poly(ethylene 2,6-naphthalate) (II)-based polyesters and (B) 5-95 parts polyesters (glass transition temp. 85-110.degree.) contg. ethylene terephthalate units and ethylene 2,6-naphthalate units. Thus, 5 parts I and 95 parts I-II copolymer were dry blended, melt kneaded, injection molded, and blow molded to give a bottle showing haze 18% and hot-water shrinkage 3.1%.				
ST	polyester heat resistance hollow container; transparency polyester hollow container; bottle polyethylene terephthalate blend heat resistance				
IT	Bottles Containers Heat-resistant materials Transparent materials (polyester compns. with good heat resistance and transparency for hollow containers)				
IT	Polyesters, uses PL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polyester compns. with good heat resistance and transparency for hollow containers)				
IT	Molded plastics, properties PL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polyester compns. with good heat resistance and transparency for hollow containers)				
IT	25915-92-8P , Ethylene glycol-2,6-naphthalenedicarboxylic acid-terephthalic acid copolymer PL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (polyester compns. with good heat resistance and transparency for hollow containers)				
IT	24968-11-4, Poly(ethylene 2,6-naphthalate) 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), uses 25230-87-9, Poly(ethylene 2,6-naphthalate) PL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polyester compns. with good heat resistance and transparency for hollow containers)				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157505

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 67/02

L P D

C 0 8 L 67/02

L P D

B 2 9 C 49/00

9268-4F

B 2 9 C 49/00

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 1/00

A

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 22:00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-324257

(22) 出願日

平成7年(1995)12月13日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 吉村 政彦

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 村上 益雄

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 土井 治

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物、並びにそれよりなるブリフォーム及び中空容器

(57) 【要約】

【課題】 透明性及び耐熱性に優れ、ポリエステル製中空容器等に好適に利用できるポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル、もしくはポリエチレン-2,6-ナフタレート又はこれを主体とするポリエステル5〜95重量部と、(B) エチレンテレフタレートとエチレン-2,6-ナフタレートとを構成単位とし、ガラス転移点が85〜110℃であるポリエステル95〜5重量部とをドライブレンドしてなるポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル、もしくはポリエチレン-2,6-ナフタレート又はこれを主体とするポリエステル5〜95重量部と、(B) エチレンテレフタレートとエチレン-2,6-ナフタレートとを構成単位とし、ガラス転移点が85〜110℃であるポリエステル95〜5重量部とをドライブレンドしてなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなるプリフォーム。

【請求項3】 請求項1記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなる中空容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂組成物、さらに詳しくは透明性、耐熱性等に優れたポリエステル製中空容器を得ることのできるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)製中空容器は、成形が容易で軽量であり、かつ透明性と機械的特性に優れているので、調味料、食用油、アルコール飲料、炭酸飲料、果汁入り飲料、ミネラルウォーター等の食品用途や、化粧品、洗剤等の非食品用途に広く採用されている。また、これらの用途の中で、炭酸飲料、果汁入り飲料、ミネラルウォーター等を充填する中空容器には、殺菌及び高温充填が行われるため、高温処理に対しても変形することのない耐熱性が要求されている。

【0003】かかる要求に対し、成形法から耐熱性を向上させる方法として、例えば、特公昭61-35056号公報には、延伸されない中空容器の口部及び環状支持突縁部(口部の下端に形成されたもの)を白化結晶化させるとともに、二軸延伸された胴部については、成形後、加熱処理することにより耐熱性を向上させることが提案されている。しかし、この方法では、胴部及び底部の耐熱性向上が十分でなく、また、口部及び環状支持突縁部の白化結晶化には一般に長時間を必要とし、かつ、白化結晶化が均一に進まないため、容器の収縮ムラが生ずるとい

う問題点があった。

【0004】また、特開昭61-259946号公報には、多段射出成形機を用いて、中空容器の口部の内外層、胴部及び底部にはPET樹脂を、口部の中間層にはポリカーボネート樹脂や芳香族ポリエステル等の耐熱性樹脂を共射出成形した容器が提案されている。しかし、この容器では、耐熱性樹脂が口部先端に集中し易いので、安定した品質のものが得られず、口部の耐熱性にばらつきが生じるという問題点があった。

【0005】他方、中空容器に使用する材料の面から

は、例えば、特開昭64-85732号公報には、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)系ポリマーを用いた中空容器が提案されている。しかし、この容器では、熱水を充填した際の体積収縮率が大きく、耐熱性が十分でないという問題点があった。

【0006】さらに、特開平2-276855号公報には、PETとPENとからなる組成物に、特定の高級脂肪酸の金属塩を添加した樹脂組成物が提案されている。しかし、この樹脂組成物を用いた中空容器では、PETとPENとの相溶性が十分でないため、透明性の低下等、容器の外観性に劣るという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透明性、耐熱性等に優れたポリエステル製中空容器を得ることのできるポリエステル樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、PET(もしくはPEN)又はこれを主体とするポリエステルと、エチレンテレフタレートとエチレン-2,6-ナフタレートとを構成単位とする特定のポリエステルとをドライブレンドすることで、この目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

(1) (A) PET又はこれを主体とするポリエステル、もしくはPEN又はこれを主体とするポリエステル5〜95重量部と、(B) エチレンテレフタレートとエチレン-2,6-ナフタレートとを構成単位とし、ガラス転移点が85〜110℃であるポリエステル95〜5重量部とをドライブレンドしてなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(2) 上記のポリエステル樹脂組成物を成形してなるプリフォーム及び中空容器。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明におけるPET又はこれを主体とするポリエステル(A)は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として溶融重合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであり、極限粘度は0.45dl/g以上であることが好ましく、0.50〜1.20dl/gであることがより好ましい。極限粘度が0.45dl/g未満では、実用に供することのできる強度を有した中空容器とすることができない。

【0012】本発明におけるPEN又はこれを主体とするポリエステル(A)は、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として溶融重合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであ

り、極限粘度は0.60dl/g以上であることが好ましく、0.70~1.20dl/gであることがより好ましい。極限粘度が0.60dl/g未満では、実用に供することのできる強度を有した中空容器とすることができない。

【0013】上記のPETもしくはPENには、テレフタル酸成分もしくは2,6-ナフタレンジカルボン酸成分以外の他の成分、例えば、フタル酸、イソフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、p-オキシ安息香酸、ε-カプロラクトン等のオキシカルボン酸成分、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール成分、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール等の脂環基を有するジオール成分、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,6-ナフタレンジオール、ハイドロキノン、レゾルシン等の芳香族ジオール成分、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物等の芳香族環を有するジオール成分をPETもしくはPENの特性を損なわない範囲で少量共重合されたものでもよい。

【0014】上記のポリエステル(A)は、常法によって製造することができる。例えば、テレフタル酸(もしくは2,6-ナフタレンジカルボン酸)とエチレングリコールとを常圧又は加圧下で直接エステル化反応を行った後、重合反応缶に移送し、触媒及び安定剤の存在下に、通常10hPa以下、好ましくは0.5~5hPaの減圧下で、250~300℃、好ましくは260~290℃の温度で所定の極限粘度が得られるまで溶融重縮合反応を行う。

【0015】触媒としては、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド等のゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン、アンチモントリブトキシド等のアンチモン化合物、チタニウムトリイソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド等のチタン化合物が好ましく、生成するポリエステルの色調、透明性及び安全性が優れている点で、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。触媒の添加量は、ポリエステルの構成する酸成分1モルに対して 1×10^{-6} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく、 5×10^{-6} ~ 5×10^{-3} モルがより好ましく、 1×10^{-4} ~ 3×10^{-4} モルが特に好ましい。

【0016】また、安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイ

ド等の亜リン酸エステル類、リン酸、メタリン酸、ポリリン酸等のリン酸化合物を挙げることができる。

【0017】さらに、上記の溶融重縮合反応により得られたポリエステルの、引き続き固相重合すると、ポリエステルの極限粘度を高め、副生する環状オリゴマーやアセトアルデヒドの含有量を低減させることができるのでより好ましい。

【0018】固相重合は、減圧下又は窒素雰囲気下で、ポリエステルの融点以下の温度で10時間以上とすることが好ましい。この際、重合温度は、融点よりも10℃以上低く、かつ190℃以上とすることがより好ましい。温度が190℃未満では重合が十分に進行せず、融点付近の温度ではチップが融着するので好ましくない。また、重合時間が10時間未満では、環状オリゴマーやアセトアルデヒド含有量を低くすることができず、飲食料品用の中空容器に利用できるポリエステル樹脂組成物とすることができない。

【0019】この際、ポリエステルチップを固相重合を行う温度よりも低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重合すると、環状オリゴマーやアセトアルデヒド含有量を、さらに低くすることができる。この予備結晶化工程は、通常100~190℃、好ましくは110~180℃の温度で、0.5~4時間加熱して行なうことが好ましい。

【0020】本発明におけるポリエステル(B)は、エチレンテレフタレートとエチレン-2,6-ナフタレートとを構成単位とし、ガラス転移点が85~110℃であるポリエステルであり、①テレフタル酸成分、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分及びエチレングリコール成分を溶融重縮合反応する方法、②PETとPENとを、触媒存在下に減圧下でエステル交換反応する方法、③PETとPENとを溶融混練する方法等により得ることができるが、PETとPENとを溶融混練する方法が生産性の点で特に好ましい。

【0021】ポリエステル(B)は、そのガラス転移点が85~110℃の範囲にあることを必要であり、90~105℃の範囲にあることが好ましい。ガラス転移点が85℃未満では容器の耐熱性が低くなり、ガラス転移点が110℃を超えるとPETもしくはPENとの相溶性が悪くなり、容器の透明性が低下するので好ましくない。

【0022】また、ポリエステル(B)は、その極限粘度が0.45dl/g以上であることが好ましく、構成単位であるエチレンテレフタレート(ET)とエチレン-2,6-ナフタレート(EN)との重量比は、ガラス転移点が85~110℃の範囲にあれば何ら制限はないが、通常はET:EN=80:20~10:90のものが用いられる。

【0023】前記のポリエステル(B)を溶融混練法で得るには、従来公知の方法を用いることができ、例えば、タンブラーブレンダー等の各種ブレンダーを用いてPETとPENとを混合した後、通常260~320℃、好

ましくは270～300℃の温度で、10秒～1時間、好ましくは1～30分間溶融混練し、一軸押出機もしくは二軸押出機によりペレット状にするか、あるいは粉碎機を用いて粒状又は粉末状にする方法等が採用される。

【0024】かかる方法により、ガラス転移点が85～110℃であるポリエステル(B)を容易に得ることができ、このポリエステル(B)をポリエステル(A)とドライブレンドすることにより、透明性と耐熱性に優れた容器に成形し得るポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0025】本発明でいうドライブレンドとは、ポリエステル(A)とポリエステル(B)とを、ペレット状、粒状又は粉末状等の固体状態で混合することを意味しており、ポリエステル(A)とポリエステル(B)とを再び溶融押出してペレット状、粒状又は粉末状等にすることを意味するものではない。ポリエステル(A)とポリエステル(B)とを再び溶融押出したペレット、粒状物又は粉末等を用いて成形すると、理由は定かでないが、透明性と耐熱性に優れた容器を得ることができない。

【0026】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて、プリフォーム及び中空容器を製造する方法は、従来のPET系ポリエステル樹脂で用いられているブロー成形法と何ら異なるところはなく、例えば、射出成形によりプレフォームを成形し、次いで二軸延伸ブロー成形するホットバリソン法、あるいは射出成形によりプレフォームを成形し、これを予熱し、次いで二軸延伸ブローするコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形法を適用することができる。

【0027】この際、射出成形時の成形温度、具体的には、成形機のシリンダー各部及びノズルの温度は、通常270～300℃の範囲とする。また、延伸温度は、通常70～120℃、好ましくは80～110℃で、延伸倍率は縦方向に1.5～3.5倍、横方向に2～5倍の範囲とするのがよい。

【0028】得られた中空容器はそのまま使用することができるが、特に果汁飲料等のように内容液の熱充填を必要とする場合には、成形に用いたと同一のブロー金型内もしくは別途設けた金型内で熱固定し、耐熱性をより向上させて使用するのが一般的である。熱固定は、圧縮空気あるいは機械的伸長等による緊張下、通常100～200℃、好ましくは120～180℃で、通常数秒間、好ましくは数秒～数分間行われる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例において特性値は次のようにして測定した。

(1) 極限粘度〔 η 〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20℃で測定した。

(2) ガラス転移点(T_g)

示差走査型熱量計(島津製作所社製、DT-40型)を用いて、昇温速度20℃/分で測定した。

(3) ヘイズ

中空容器の胴部をカットした5枚の試験片について、ヘイズメーター(日本電色社製 NDH-10)を用いて、ASTM D-1003に準ずる方法で測定した。なお、ヘイズ値はその平均値で、数値が小さいほど透明性が良好である。

(4) 熱水収縮率

まず初めに、22℃、50%RHの状態、内容積1リットルの中空容器(ボトル)の入れ目を測定する。次に、90℃の熱水をサポート・リングの下まで注いで1時間放置した後、水抜きをして、流水にて冷却する。その後、22℃、50%RHの状態15時間以上放置した後、初めに印を付けた入れ目を再び測定し、元の容積に対する変化率をもって熱水収縮率の指標とした。なお、熱水収縮率(%)は、3本のボトルについての平均値であり、数値が小さいほど耐熱性が良好である。

【0030】参考例1：ポリエステル(B)の製造

〔 η 〕0.80dl/gのPETと、〔 η 〕0.76dl/gのPENとを、表1に示した重量比でタンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした後、二軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を用いて、290℃で2分間溶融混練し、ストランド状に押し出し、ペレットを得た。得られたペレットのT_g及び〔 η 〕を表1に示した。

【0031】

【表1】

ポリエステル(B)	PEN/PET	T _g (℃)	〔 η 〕(dl/g)
B-1	20/80	85	0.76
B-2	40/60	90	0.76
B-3	60/40	95	0.74
B-4	70/30	100	0.74
B-5	80/20	105	0.75
B-6	90/10	110	0.75
参考	100/0	120	0.76

【0032】実施例1～14

ポリエステル(A)として〔 η 〕0.80dl/gのPETを用い、このPETと参考例1で得られたポリエステル(B)とを、表2に示した重量比でタンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした後、シリンダー各部及びノズル温度280℃、金型温度10℃、スクリュウ回転数100rpm、射出時間10秒、冷却時間10秒に設定した射出成形機(日精エーエスビー社製、ASB-50HT型)を用いてプリフォームを成形した。次いで、このプリフォームを予熱炉温度130℃で再加熱した後、ブロー圧力2MPa、成形サイクル10秒でブロー成形して、胴部の平均肉厚300 μ m、内容積1リットルのボトルを作製した。得られたボトルの特性値を表2に示した。

【0033】実施例15~16

ポリエステル(A)として〔カ〕0.76dl/gのPENを用い、このPENと参考例1で得られたポリエステル(B)とを、表2に示した重量比でタンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした他は、実施例1と同様にしてボトルを作製した。得られたボトルの特性値を表2に示した。

【0034】比較例1

〔カ〕0.80dl/gのPETを用い、実施例1と同様にしてボトルを作製した。得られたボトルの特性値を表2に示した。

*【0035】比較例2~5

〔カ〕0.80dl/gのPETと参考例1で得られたポリエステル(B)とを、表2に示した重量比でタンブラーブレンダーを用いてドライブレンドした後、二軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を用いて、290℃で2分間溶融混練し、ストランド状に押出しペレットを得た。次いで、実施例1と同様にしてボトルを作製した。得られたボトルの特性値を表2に示した。

【0036】

【表2】

		(A) / (B)	混合方法	* %	
				収率	熱水収縮率
実 施 例	1	(PET) 5 / (B-1) 95	ドライブレンド	18	3.1
	2	(PET) 10 / (B-1) 90	ドライブレンド	18	3.1
	3	(PET) 20 / (B-1) 80	ドライブレンド	16	3.6
	4	(PET) 40 / (B-1) 60	ドライブレンド	11	4.8
	5	(PET) 50 / (B-2) 50	ドライブレンド	18	2.8
	6	(PET) 60 / (B-2) 40	ドライブレンド	14	3.9
	7	(PET) 70 / (B-2) 30	ドライブレンド	10	4.9
	8	(PET) 80 / (B-3) 20	ドライブレンド	10	4.8
	9	(PET) 80 / (B-4) 20	ドライブレンド	11	4.3
	10	(PET) 90 / (B-4) 10	ドライブレンド	6	6.7
	11	(PET) 80 / (B-5) 20	ドライブレンド	14	3.7
	12	(PET) 90 / (B-5) 10	ドライブレンド	6	6.4
	13	(PET) 90 / (B-6) 10	ドライブレンド	8	5.9
	14	(PET) 95 / (B-6) 5	ドライブレンド	6	7.2
	15	(PEN) 50 / (B-2) 50	ドライブレンド	26	2.1
	16	(PEN) 50 / (B-4) 50	ドライブレンド	22	1.9
比 較 例	1	PET	—	0	15
	2	(PET) 95 / PEN 5	溶融混練	5	11
	3	(PET) 90 / PEN 10	溶融混練	10	10
	4	(PET) 85 / PEN 15	溶融混練	18	8.6
	5	(PET) 80 / PEN 20	溶融混練	34	7.9

【0037】

40※れ、ポリエステル製中空容器等に好適に利用できるポリ

【発明の効果】本発明によれば、透明性及び耐熱性に優※ エステル樹脂組成物を得ることができる。